

174

PCT

MODULARIO
10/6-001

ricevuto PCT/PTO 04 OCT 2004



10/610105
Mod. C.E. - 1-4-7

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

REC'D 01 JUL 2003
WIPO PCT

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per Invenzione Industriale

N. MI2002 A 000702



*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

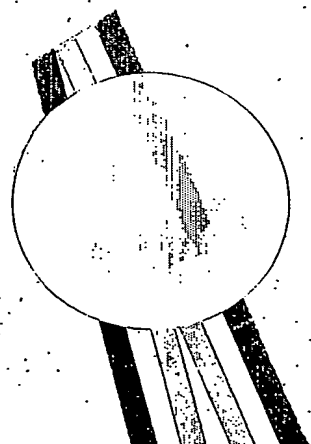
Roma, Il

23 APR. 2003

IL DIRIGENTE

Giampietro Carlotta
Giampietro Carlotta

BEST AVAILABLE COPY



DATA DI DEPOSITO 05 04 2002
DATA DI RILASCIO 11/11/1111

Q. TITOLO

2. ^{TITOLO} "Catalizzatore per la deidrogenazione dell'etilbenzene a stirene"

L. BIASSENTI

Catalizzatori per la deidrogenazione di etilbenzene a stirene, costituiti almeno da ossidi di ferro, potassio e calcio, e preferibilmente anche da ossidi di cerio e molibdeno, praticamente esenti da ossido di magnesio e ottenuti per calcinazione finale compresa fra 950 e 980°C, di preferenza fra 965 e 975°C hanno elevate caratteristiche di resistenza meccanica, selettività e resa, anche con rapporti S/O molto bassi.

M. DISEGNO



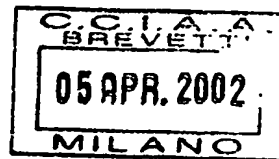
69 M Descrizione dell'invenzione industriale avente per titolo:

3/mc "CATALIZZATORE PER LA DEIDROGENAZIONE
DELL'ETILBENZENE A STIRENE"

a nome : UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI MILANO

con sede in: Milano MI 2002 A 0 0 0 7 0 2

* *



Stato dell'arte

La produzione industriale di stirene da etilbenzene si è iniziata negli anni '40 del ventesimo secolo, ma si è sviluppata su vasta scala solo a partire dagli anni '50, attraverso l'impiego di un catalizzatore a base di $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$, calcinato a temperatura molto elevata, in genere superiore a 900°C (US 2.461.147). Questo catalizzatore, noto con il nome commerciale di Shell 105, presentava una elevata resistenza meccanica, dovuta alla elevata temperatura di calcinazione, ma una scarsa selettività a stirene. Un drastico miglioramento della selettività venne successivamente ottenuto con catalizzatori di formulazione $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-MoO}_3\text{-CeO}_2$ (US 3.904.552), che richiedevano però una calcinazione a temperatura molto inferiore (circa 500°C). Per conferire resistenza meccanica a questo tipo di catalizzatori si dovette ricorrere all'aggiunta di cemento Portland, che peraltro comportava l'inserimento di altri elementi, non favorevoli per le proprietà catalitiche. Più recentemente (US 4.467.046) venne trovato che l'aggiunta di un composto di calcio (ossido o carbonato) alla formulazione di cui al citato brevetto US 3.904.552 consentiva di eliminare il cemento Portland ed i conseguenti effetti negativi.

Oggetto dell'invenzione

Si è ora trovato inaspettatamente che, ai fini della deidrogenazione

dell'etilbenzene a stirene, è possibile ottenere catalizzatori meccanicamente più resistenti, più attivi e selettivi dei catalizzatori precedentemente noti e in grado di operare nella reazione con rapporti in peso (S/O) molto bassi tra acqua ed etilbenzene, se:

- a) la temperatura di calcinazione finale del catalizzatore è compresa tra limiti molto ristretti (950-990°C), meglio 960-980°C
- b) il composto di calcio contiene meno dello 0.01% in peso di composti di magnesio, espressi come MgO.

Descrizione dettagliata dell'invenzione

Il catalizzatore dell'invenzione, preparato come descritto nel seguito, comprende in ogni caso ossidi di ferro, di potassio e di calcio, e preferibilmente anche di cerio e di molibdeno. I precursori degli ossidi che compongono il catalizzatore finito possono essere sali, idrossidi o ossidi variamente idratati degli stessi metalli, facilmente reperibili in commercio.

Come già accennato, una caratteristica essenziale dei catalizzatori secondo l'invenzione è costituita dalla pratica assenza di magnesio nel catalizzatore stesso. Poiché, tra i composti di partenza usati per preparare gli ossidi sopra citati, quelli che molto spesso contengono magnesio sono i composti di calcio, è indispensabile che questi ultimi presentino un contenuto di composti di magnesio, espressi come MgO, inferiore a 0,01% in peso.

Di preferenza, la composizione del catalizzatore finito, espressa come percento in peso di ossidi, comprende: 50-95% di ossido di ferro, 5-20% di ossido di potassio, 0.2-14% di ossido di calcio, 0.5-20% di ossido di cerio e 0.2-8% di ossido di molibdeno. Una composizione ancor più preferita, espressa come percento in peso di ossidi, comprende: 60-85% di ossido di ferro

(Fe_2O_3), 5-15% di ossido di potassio, 0.5-2% di ossido di calcio, 5-15% di ossido di cerio, 0.5-2% di ossido di molibdeno. Una composizione soprattutto preferita, espressa come per cento in peso di ossidi, comprende: 75-80% di ossido di ferro (Fe_2O_3), 8-12% di ossido di potassio, 0.7-1.4% di ossido di calcio, 8-12% di ossido di cerio, 0.7-1.4% di ossido di molibdeno.

La preparazione del catalizzatore comporta dapprima un eventuale premescolamento, ottenibile con varie tecniche, come per esempio, ma non esclusivamente, la macinazione a secco o a umido, per es. in mulino a palle o con altra apparecchiatura idonea, ben nota a chi è esperto nell'arte, dei precursori degli ossidi sopra indicati. Segue l'aggiunta della quantità opportuna di una soluzione o sospensione di un legante-lubrificante, ben noto a chi è esperto nell'arte, come acido stearico, carbossimetilcellulosa, polietilenglicole, glicerina, amidi di diversa origine e simili, in modo da formare una pasta della consistenza adatta alla estrusione in cilindretti di diametro compreso tra 2 e 6 mm e di lunghezza per es. pari al diametro degli stessi. I cilindretti estrusi vengono essiccati a temperature comprese tra 50 e 120°C, preferibilmente tra 60 e 100°C, e quindi calcinati per tempi compresi fra 30' e 10 ore, di preferenza fra 1 e 4 ore, ad una temperatura compresa tra 950 e 990°C, preferibilmente tra 960 e 980°C e ancor più preferibilmente tra 965 e 975°C.

La misura dell'attività catalitica si esegue nel modo noto, facendo passare un flusso di vapori di etilbenzene e acqua attraverso un letto di particelle di catalizzatore, con rapporto in peso "steam/oil" (S/O) acqua/etilbenzene compreso tra 2.5 e 1.0, preferibilmente inferiore a 2. (E' noto che quanto più il rapporto S/O è basso, tanto minore risulta il consumo di

energia del processo ma tanto maggiore è il rischio di disattivazione del catalizzatore, per deposito di residui carboniosi). A questi due reagenti viene aggiunto un flusso di azoto tale da dare un rapporto di diluizione (RD) in volume tra i flussi gassosi (etilbenzene + acqua)/(etilbenzene + acqua + azoto) compreso tra 0.1 e 1, preferibilmente compreso tra 0.4 e 0.6.

Esempi 1-5

Una miscela di precursori in polvere fine, costituita da ossido di ferro, carbonato di cerio, carbonato di calcio puro (carbonato di magnesio inferiore a 0.01% in peso), carbonato di potassio e molibdato di potassio, in rapporti in peso tali da dare alla fine un catalizzatore con la seguente composizione percentuale in peso: Fe_2O_3 78, CeO_2 10, CaO 1, K_2O 10, MoO_3 1, è stata macinata a secco per 4 ore in mulino a palle di corindone. Alla miscela è stata quindi addizionata una sospensione acquosa al 5% in peso di legante carbossimetilcellulosa in quantità sufficiente a formare una pasta di consistenza adatta all'estrusione attraverso una trafilatura con fori del diametro di 3 mm. Gli estrusi sono stati essiccati per una notte in stufa a 80°C e suddivisi in cinque porzioni. Queste ultime sono state calcinate separatamente in corrente d'aria, facendo salire la temperatura di 1°C/min, rispettivamente sino a 900, 950, 970, 990 e 1000°C. La temperatura finale è stata poi mantenuta per 3 ore e quindi i campioni sono stati lasciati raffreddare sino a temperatura ambiente. I cilindretti così ottenuti, di dimensioni 3x3 mm, sono stati sottoposti a prova di resistenza meccanica (crushing strength) nelle condizioni ampiamente descritte nella letteratura e ben note a chi è esperto nell'arte e quindi sono stati frantumati e setacciati, recuperando la frazione di granulometria 40-60 mesh (campioni IC1-90, IC1-95, IC1-97, IC1-99 e IC1-100).



Ciascun campione è stato provato caricando un grammo di catalizzatore in un reattore continuo tubolare da laboratorio, in lega metallica Incoloy 800, del diametro interno di 9 mm, munito di guaina termometrica assiale del diametro esterno di 1.6 mm. Al reattore è stato quindi alimentato un flusso di azoto e la temperatura innalzata di $3.17^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sino a 400°C , quindi di $1.75^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sino a 610°C , poi mantenuti costanti. A 300°C si è iniziata l'alimentazione dell'acqua e a 550°C si è iniziata l'alimentazione dell'etilbenzene. La velocità spaziale (LHSV) era di 0.7 cm^3 di etilbenzene/(ora x cm^3 di letto catalitico), il rapporto S/O era pari a 2 e il rapporto RD pari a 0.5.

I prelievi di effluente del reattore, per la determinazione dell'attività e della selettività del catalizzatore, sono stati eseguiti mediante trappole, raffreddate con criostato a -40°C . La conversione dell'etilbenzene e la selettività a stirene sono state determinate alla 48-esima ora di reazione, mediante analisi gascromatografica dei campioni di effluente raccolti nelle trappole. I risultati di resistenza meccanica e di attività catalitica sono riportati nella Tabella 1 allegata.

Esempio 6

Un campione di catalizzatore, denominato IC3-97a, di composizione percentuale in peso: Fe_2O_3 78, CeO_2 10, CaO 1, K_2O 10, MoO_3 1, preparato impiegando come precursore di CaO carbonato di calcio commerciale, contenente come impurezza lo 0.5% in peso di carbonato di magnesio e operando come descritto nell'esempio 1, è stato calcinato a 970°C e provato in identiche condizioni. I risultati di resistenza meccanica e di attività catalitica sono riportati nella stessa Tabella 1.

Esempio 7

Un campione di catalizzatore, denominato IC3-97b, di composizione

percentuale in peso: Fe_2O_3 77, CeO_2 10, CaO 1, K_2O 10, MoO_3 1, MgO 1, preparato come descritto nell'esempio 1, è stato calcinato a 970°C e provato in identiche condizioni. I risultati di resistenza meccanica e di attività catalitica sono riportati nella stessa Tabella 1.

Esempio 8

Un campione di catalizzatore IC1-97, provato in condizioni identiche a quelle degli esempi 1-5, ma con rapporto S/O = 1,5, ha dato i risultati esposti nella Tabella 1, risultati che rimangono praticamente inalterati dopo 900 ore di reazione.

Tabella 1

Catalizzatore	S/O	Conv. Etilbenz. (mol %)	Sel. a Stirene (mol%)	Resist. Mecc.
IC1-90	2	69.26	93.06	discreta
IC1-95	2	75.30	93.37	buona
IC1-97	2	85.53	94.04	ottima
IC1-99	2	77.40	94.01	ottima
IC1-100	2	65.35	94.68	ottima
IC3-97a	2	73.42	94.58	discreta
IC3-97b	2	66.04	94.60	insufficiente
IC1-97	1.5	84.50	94.02	ottima

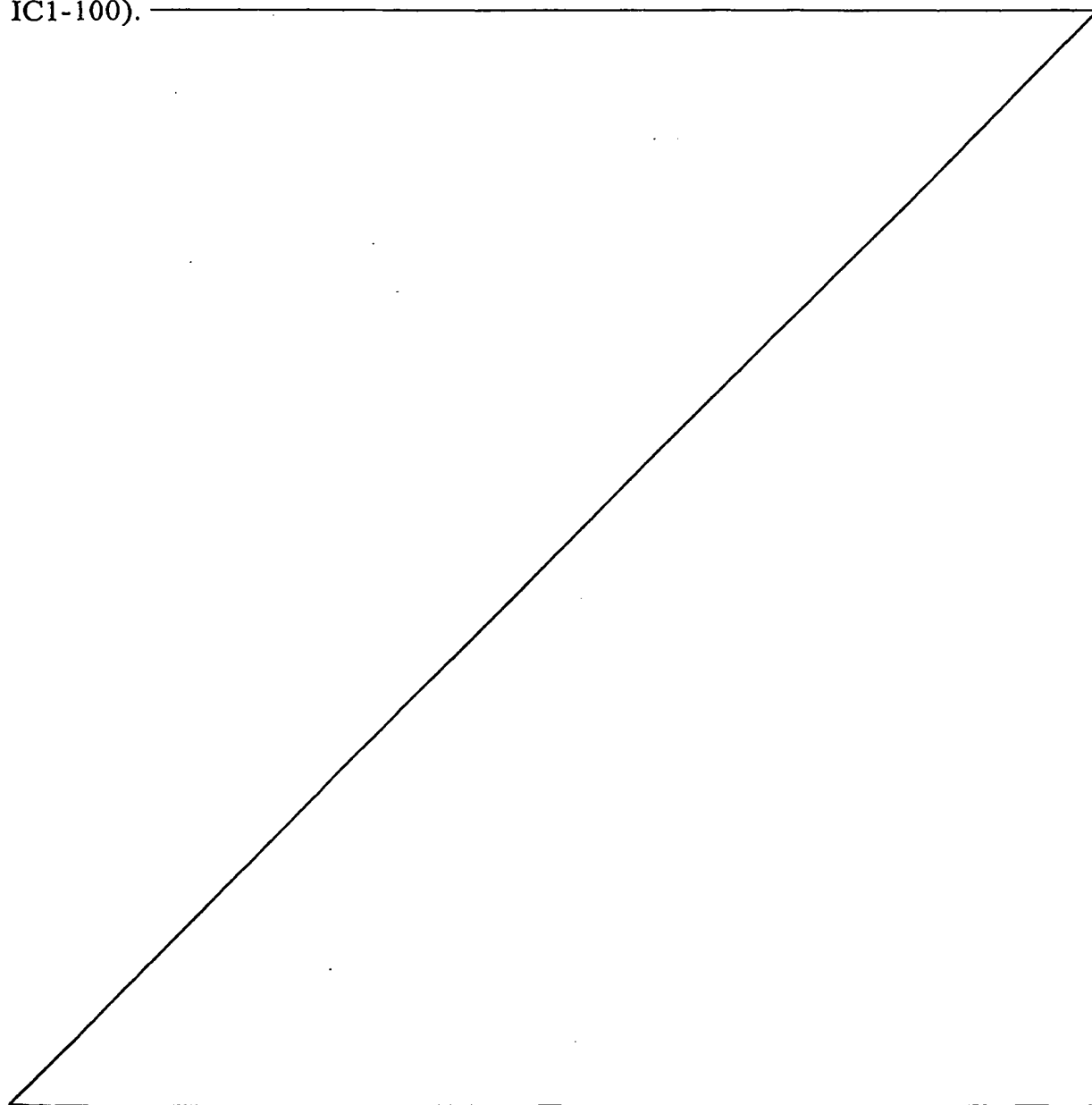
Commento sui risultati

- A parità di altre condizioni, quali temperatura di calcinazione, natura dei precursori e metodologia preparativa, la presenza di magnesio abbassa notevolmente sia la resistenza meccanica, sia la conversione, pur senza influenzare significativamente la selettività (cfr. catal. IC1-97, virtualmente esente da magnesio, con IC3-97a, contenente tracce significative

di MgO , e con IC3-97b, contenente l'1% di MgO).

- A parità di composizione, quanto più alta è la temperatura di calcinazione, tanto maggiore è la resistenza meccanica del catalizzatore (cfr. catal. IC1-90, IC1-95, IC1-97, IC1-99 e IC1-100).

Quando la temperatura di calcinazione supera $970^{\circ}C$, si inizia a notare una sensibile diminuzione dell'attività, diminuzione che diviene molto forte per temperatura di calcinazione superiore a $990^{\circ}C$ (cfr. catal. IC1-97, IC1-99 e IC1-100).



RIVENDICAZIONI

1. Catalizzatore per la deidrogenazione di etilbenzene a stirene, a base almeno di ossidi di ferro, di potassio e di calcio, e preferibilmente anche di ossidi di cerio e di molibdeno, caratterizzato dal fatto che il composto di calcio dal quale si ottiene il corrispondente ossido non contiene più dello 0,01% in peso di composti di magnesio, espressi come MgO.
2. Catalizzatore secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la calcinazione finale del catalizzatore viene effettuata in un intervallo di temperatura compreso fra 950 e 990°C.
3. Catalizzatore secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che la calcinazione finale del catalizzatore viene effettuata in un intervallo di temperatura compreso fra 960 e 980°C.
4. Catalizzatore secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che la calcinazione finale del catalizzatore viene effettuata in un intervallo di temperatura compreso fra 965 e 975°C.
5. Catalizzatore secondo le precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto che i tempi di calcinazione sono compresi fra 30' e 10 ore.
6. Catalizzatore secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che i tempi di calcinazione sono compresi fra 1 e 4 ore.
7. Catalizzatore secondo le precedenti rivendicazioni, avente composizione in peso 50-95% di Fe_2O_3 , 5-20% di K_2O , 0.2-14% di CaO , 0.5-20% di CeO_2 , 0.2-8% di MoO_3 .
8. Catalizzatore secondo la rivendicazione 7, avente composizione in peso 60-85% di Fe_2O_3 , 5-15% di K_2O , 0.5-2% di CaO , 5-15% di CeO_2 , 0.5-2% di MoO_3 .



9. Catalizzatore secondo la rivendicazione 7, avente composizione in peso 75-80% di Fe_2O_3 , 8-12% di K_2O , 0.7-1.4% di CaO , 8-12% di CeO_2 , 0.7-1.4% di MoO_3 .

10. Catalizzatore per la deidrogenazione di etilbenzene a stirene, avente composizione in peso attorno a 78% di Fe_2O_3 , 10% di K_2O , 1% di CaO , 10% di CeO_2 , 1% di MoO_3 , caratterizzato dal fatto che il composto di calcio dal quale si ottiene l'ossido di calcio non contiene più di 0,01% in peso di composti di magnesio espressi come MgO , e che la calcinazione finale del catalizzatore viene effettuata attorno a 970°C .

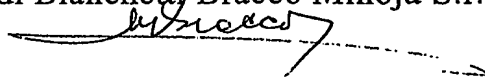
11. Impiego dei catalizzatori secondo le rivendicazioni 1-10 per la deidrogenazione di etilbenzene a stirene.

12. Impiego dei catalizzatori secondo le rivendicazioni 1-10 per la deidrogenazione di etilbenzene a stirene in presenza d'acqua con rapporti acqua/etilbenzene (S/O) inferiori a 2.

13. Impiego dei catalizzatori secondo le rivendicazioni 1-10 per la deidrogenazione di etilbenzene a stirene in presenza d'acqua con rapporti acqua/etilbenzene (S/O) non superiori a 1.5.

Milano, 5 aprile 2002

Il Mandatario
(Bracco Mauro)
di Bianchetti Bracco Minoja S.r.l.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.